



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103857728 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201280037452.6

(22) 申请日 2012.07.27

(30) 优先权数据

61/512977 2011.07.29 US

61/512974 2011.07.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.01.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/048448 2012.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/019581 EN 2013.02.07

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 F.K. 马尔龙

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅 李炳爰

(51) Int. Cl.

C08G 69/32(2006.01)

C08G 73/18(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101787582 A, 2010.07.28,

CN 101165078 A, 2008.04.23,

WO 2005054337 A1, 2005.06.16,

US 2011046340 A1, 2011.02.24,

WO 2008105547 A1, 2008.09.04,

CN 101787582 A, 2010.07.28,

CN 101165078 A, 2008.04.23,

WO 2005054337 A1, 2005.06.16,

US 2011046340 A1, 2011.02.24,

WO 2008105547 A1, 2008.09.04,

审查员 文雯

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

形成芳族聚酰胺共聚物的方法

(57) 摘要

本发明涉及形成聚合物碎屑的方法,所述聚合物碎屑包含2-(4-氨基苯基)-5(6)氨基苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯的残基,所述方法包括以下步骤:(a)在溶剂体系中形成b摩尔%DAPBI和y摩尔%PPD的浆液,所述溶剂体系包含有机溶剂和c重量%的无机盐,其中所述无机盐以所述有机溶剂的至少5重量%的量存在,DAPBI和PPD以足以提供以聚合物为基础的具有12%或更大的固体重量百分比的聚合物溶液的量存在;以及(b)使步骤a)的浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触以形成包含所述聚合物的产物;其中y+b之和为100,并且b×c之积为225或更大。

CN 103857728 B

1. 形成聚合物碎屑的方法,所述聚合物碎屑包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)氨基苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯的残基,所述方法包括以下步骤:

a) 在溶剂体系中形成 b 摩尔% DAPBI 和 y 摩尔% PPD 的浆液,所述溶剂体系包含有机溶剂和 c 重量%的无机盐,其中所述无机盐以所述有机溶剂的至少 5 重量%的量存在, DAPBI 和 PPD 以足以提供以聚合物为基础的具有 12%或更大的固体重量百分比的聚合物溶液的量存在;以及

b) 使步骤 a) 的所述浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触以形成包含所述聚合物的产物,

其中 $y+b$ 之和为 100, 并且 $b \times c$ 之积为 225 或更大。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中 $(b \times c)$ 之积等于 300 或更大。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中 $(b \times c)$ 之积等于 350 或更大。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中步骤 b) 中对苯二甲酰二氯的添加以至少 3 个步骤进行。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中将得自步骤 a) 的所述浆液冷却至 20°C 或更低的温度,然后使所述浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中在步骤 b) 中的对苯二甲酰二氯的每次添加之后,在最终添加之前,将产物冷却至 15°C 或更低的温度。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 或二甲基乙酰胺(DMAC)。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述无机盐为 LiCl 或 CaCl_2 。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述有机溶剂为 NMP, 并且所述无机盐为 CaCl_2 。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中步骤 b) 在搅拌下进行。

11. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,还包括从所述溶剂体系中分离所述聚合物。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,还包括粉碎所述聚合物的步骤。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,还包括用一个或多个洗涤步骤、中和步骤、或二者处理所述聚合物。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,还包括用一个或多个洗涤步骤、中和步骤、或二者处理所述聚合物。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,还包括将所述聚合物干燥并然后溶解在包含硫酸的溶剂中以形成适于纺丝纤维的溶液的步骤。

16. 根据权利要求 14 所述的方法,还包括将所述聚合物干燥并然后溶解在包含硫酸的溶剂中以形成适于纺丝纤维的溶液的步骤。

17. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述 DAPBI 和 PPD 以 0.25 至 4 范围内的摩尔比存在。

18. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述溶剂具有 5.0 至 10% 范围内的无机盐重量百分比。

19. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中用于形成步骤 (a) 中的所述浆液的

DAPBI 的量在 2 至 9 重量%的范围内。

20. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,包括步骤 (a) 中的 0.8 至 6.0 重量%的对苯二胺。

21. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述产物中以聚合物为基础的固体重量百分比为 12-15%。

22. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述产物中以单体为基础的固体重量百分比为 14-25%。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述产物中以单体为基础的固体重量百分比为 14-19%。

24. 根据权利要求 4 所述的方法,其中在所述聚合反应的胶凝点之前,在对苯二甲酰二氯的任何单次添加中加入不超过 10%的所述对苯二甲酰二氯。

25. 聚合物,包含 2-(4-氨基苯基)-5(6) 氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺 (PPD) 和对苯二甲酰二氯 (TCI) 的残基,所述聚合物由包括以下步骤的方法制得:

(a) 在溶剂体系中形成 b 摩尔% DAPBI 和 y 摩尔% PPD 的浆液,所述溶剂体系包含有机溶剂和 c 重量%的无机盐,其中所述无机盐以所述有机溶剂的至少 5 重量%的量存在,DAPBI 和 PPD 以足以提供以聚合物为基础的具有 12%或更大的固体重量百分比的聚合物溶液的量存在;以及

(b) 使步骤 a) 的所述浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触以形成包含所述聚合物的产物,

其中 y 和 b 之和为 100,并且 $b \times c$ 之积为 225 或更大;且其中所述产物中以单体为基础的固体重量百分比为 14-25%,以及所述聚合物具有 1 至 2 的多分散指数 (PDI)。

26. 根据权利要求 25 所述的聚合物,其中 $b \times c$ 为 300 或更大。

27. 根据权利要求 26 所述的聚合物,其中 $b \times c$ 为 350 或更大。

28. 根据权利要求 25-27 中任一项所述的聚合物,其中步骤 b) 中对苯二甲酰二氯的添加以至少 3 个步骤进行。

29. 根据权利要求 25-27 中任一项所述的聚合物,其中将得自步骤

a) 的所述浆液冷却至 20°C 或更低的温度,然后使所述浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触。

30. 根据权利要求 25-27 中任一项所述的聚合物,其中在步骤 b) 中的对苯二甲酰二氯的每次添加之后,在最终添加之前,将产物冷却至 15°C 或更低的温度。

31. 根据权利要求 25-27 中任一项所述的聚合物,其中所述有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC)。

32. 根据权利要求 25-27 中任一项所述的聚合物,其中所述无机盐为 LiCl 或 CaCl_2 。

形成芳族聚酰胺共聚物的方法

技术领域

[0001] 本专利申请涉及制备芳族聚酰胺聚合物的方法,所述芳族聚酰胺聚合物衍生自 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯(TCl),能够形成具有优异物理性能纤维。

背景技术

[0002] 衍生自 5(6)-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯(TCl,还通常称为对苯二甲酰氯)的纤维是本领域已知的。此种共聚物是俄国制造的高强度纤维(例如以商品名 **Armos[®]**和**Rusar[®]**)的基础。参见俄国专利申请 2,045,586。美国专利 4,172,938 公开了制备芳族聚酰胺聚合物的方法,所述方法使用包含至少 1.5 但小于 5 重量% CaCl_2 在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的溶剂。

[0003] 现有技术不允许在高固体含量反应中制备包含 DAPBI 的芳族聚酰胺聚合物,同时获得具有高特性粘度的聚合物。此类方法将是所期望的。

发明内容

[0004] 在一些方面,本发明涉及形成聚合物碎屑的方法,所述聚合物碎屑包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)氨基苯并咪唑(DAPBI)、对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰二氯(TCl)的残基,所述方法包括以下步骤:(a)在溶剂体系中形成 b 摩尔% DAPBI 和 y 摩尔% PPD 的浆液,所述溶剂体系包含有机溶剂和 c 重量%的无机盐,其中所述无机盐以所述有机溶剂的至少 5 重量%的量存在,DAPBI 和 PPD 以足以提供以聚合物为基础的具有 12%或更大的固体重量百分比的聚合物溶液的量存在;以及(b)使步骤 a)的浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触以形成包含所述聚合物的产物,其中 y 和 b 之和为 100,并且 $b \times c$ 之积为 225 或更大。在一些实施例中, $b \times c$ 为 300 或 350 或更大。

[0005] 使用较大量的无机盐(如 CaCl_2),致使特性粘度令人惊奇地提高(在较高固体下)。当制备高分子量材料如纤维时,此较高的特性粘度是有用的。此外,与较低固体的反应相比,较高固含量的聚合溶液降低了制造成本。

[0006] 在一些实施例中,步骤 b)中对苯二甲酰二氯的添加以至少 3 个步骤进行。在一些反应中,在步骤 b)中的对苯二甲酰二氯的每次添加之后,在最终添加之前,将产物冷却至 15°C 或更低的温度。在某些优选的实施例中,步骤 b)在搅拌下进行。在一些方法中,在任何单次添加中加入不超过 10%的对苯二甲酰二氯,直至胶凝点。可以单次量进行对苯二甲酰二氯的最后添加,以便允许在胶凝前混合。

[0007] 在某些实施例中,将得自步骤 a)的浆液冷却至 20°C 或更低的温度,然后使所述浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触。

[0008] 在一些实施例中,有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺(DMAC)。适宜的无机盐包括 LiCl 和 CaCl_2 。在一些实施例中,所述溶剂具有 5.0 至 10%范围内的无机盐重量百分比。

[0009] 在一些实施例中,聚合物可被分离。可用一个或多个洗涤步骤、中和步骤或二者来处理所述聚合物。在一些实施例中,聚合物可被粉碎。洗涤和 / 或中和步骤可在聚合物粉碎之前或之后进行。

[0010] 在一些方面,本发明还涉及将所述聚合物溶解在包含硫酸的溶剂中以形成适于纺丝纤维的溶液的步骤。待溶解的聚合物包括可经过洗涤和 / 或中和的或可未洗涤和 / 或中和的分离出的聚合物以及可经过粉碎或可未粉碎的聚合物。

[0011] 在一些实施例中,所述方法具有 0.25 至 4 范围内的 DAPBI 与 PPD 的摩尔比。对于某些方法,步骤 (a) 中为 DAPBI 的浆液在 2 至 9 重量%的范围内。对于某些方法,步骤 (a) 中存在 0.8 至 6.0 重量%的对苯二胺。

[0012] 本发明的方法可在高固含量下进行。在一些实施例中,产物溶液中以聚合物为基础的固体重量百分比以为 12-15%。在一些方法中,产物溶液中以单体为基础的固体重量百分比为 14-25%。在一些实施例中,产物溶液中以单体为基础的固体重量百分比为 14-19%。

[0013] 在其它方面,本发明涉及包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺 (PPD) 和对苯二甲酰二氯 (TCI) 的残基的聚合物,其中所述聚合物由包括以下步骤的方法制得:(a) 在溶剂体系中形成 b 摩尔% DAPBI 和 y 摩尔% PPD 的浆液,所述溶剂体系包含有机溶剂和 c 重量%的无机盐,其中所述无机盐以所述有机溶剂的至少 5 重量%的量存在, DAPBI 和 PPD 以足以提供以聚合物为基础的具有 12%或更大的固体重量百分比的聚合物溶液的量存在;以及 (b) 使步骤 a) 的浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触以形成包含所述聚合物的产物,其中 y 和 b 之和为 100,并且 $b \times c$ 之积为 225 或更大。在一些实施例中, $b \times c$ 为 300 或 350 或更大。

[0014] 本发明的一些聚合物具有 1 至 2 的多分散指数 (PDI)。在一些实施例中,PDI 为 1 至 1.8。在某些实施例中,PDI 为 1 至 1.5。

[0015] 本发明的某些聚合物具有 1.0 重量%或更低的低聚物含量。一些聚合物具有 0.75 重量%或更低的低聚物含量,或在一些实施例中具有 0.5 重量%或更低的低聚物含量。

具体实施方式

[0016] 在一些方面,本发明涉及形成聚合物碎屑的方法,所述聚合物碎屑包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺 (PPD) 和对苯二甲酰二氯 (TCI) 的残基,所述方法包括以下步骤:(a) 在溶剂体系中形成 b 摩尔% DAPBI 和 y 摩尔% PPD 的浆液,所述溶剂体系包含有机溶剂和 c 重量%的无机盐,其中所述无机盐以所述有机溶剂的至少 5 重量%的量存在, DAPBI 和 PPD 以足以提供以聚合物为基础的具有 12%或更大的固体重量百分比的聚合物溶液的量存在;以及 (b) 使步骤 a) 的浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触以形成包含所述聚合物的产物,其中 y 和 b 之和为 100,并且 $b \times c$ 之积为 225 或更大。在其它方面,本发明涉及包含 2-(4-氨基苯基)-5(6)氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺 (PPD) 和对苯二甲酰二氯 (TCI) 的残基的聚合物碎屑,其中所述聚合物由包括以下步骤的方法制得:(a) 在溶剂体系中形成 b 摩尔% DAPBI 和 y 摩尔% PPD 的浆液,所述溶剂体系包含有机溶剂和 c 重量%的无机盐,其中所述无机盐以所述有机溶剂的至少 5 重量%的量存在, DAPBI 和 PPD 以足以提供以聚合物为基础的具有 12%或更大的固体重量百分比的聚

合物溶液的量存在；以及 (b) 使步骤 a) 的浆液与化学计算量的对苯二甲酰二氯接触以形成包含所述聚合物的产物, 其中 y 和 b 之和为 100, 并且 $b \times c$ 之积为 225 或更大。

[0017] 可用于制备聚合物的容器、以及可用于制备聚合物的温度和其它条件包括例如公开于此类专利中的详情, 如授予 Kwolek 等人的美国专利 3,063,966; 授予 Kwolek 的美国专利 3,600,350; 授予 Nakagawa 等人的美国专利 4,018,735; 授予 Jung 等人的美国专利 5,646,234; 授予 Mera 的美国专利 4,172,938; 以及授予 Bos 的 W02005054337。

[0018] 以溶剂和盐的组合计, 所述溶剂体系具有至少 5 重量% 的无机盐含量。在一些实施例中, 据信无机盐含量可高达 12 重量%。在一些优选的实施例中, 无机盐含量不超过 10 重量%, 并且在一些最优选的实施例中, 所述含量不超过 8 重量%。优选的有机溶剂包括 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、或它们的混合物。优选的无机盐包括 LiCl、CaCl₂、以及它们的混合物。

[0019] 在一个优选的实施例中, 溶剂体系为 NMP / CaCl₂。在某些实施例中, NMP / CaCl₂ 溶剂具有 5 至 10% 范围内的 CaCl₂ 重量百分比。应该指出的是, CaCl₂ 在 NMP 中的溶解度为约 8%。因此, 当使用大于 8% 的 CaCl₂ 时, 溶剂体系中存在一部分不溶解的 CaCl₂。所述溶剂和盐可得自商业来源, 并且如果需要, 由本领域技术人员已知的方法纯化。

[0020] 在一些方法中, DAPBI 与苯二胺的摩尔比在 0.25 至 4.0 的范围内。该比率相当于 20 / 80 至 80 / 20 的 DAPBI / PPD 比率。在某些方法中, 步骤 (a) 中为 DAPBI 的浆液在所述浆液的 2.0 至 9 重量% 的范围内。

[0021] 在一些实施例中, 通过在包含 c 重量% 无机盐的有机溶剂混合物中共聚 (i) y 摩尔% PPD; (ii) b 摩尔% DAPBI; 和 (iii) 90-110 摩尔% TC1, 制得所述聚合物碎屑。在优选的实施例中, 用于聚合反应中的仅有的胺单体为 PPD 和 DAPBI。在一些实施例中, 可存在其它胺单体; 然而 PPD 和 DAPBI 存在于此类实施例中, 使得以存在的 PPD 和 DAPBI 的相对量计, $y+b$ 等于 100。 $b \times c$ 之积大于 225。在一些实施例中, $b \times c$ 之积大于 300, 并且优选大于 350。

[0022] 在一些实施例中, 产物溶液中以聚合物为基础的固体重量百分比为 12-15%。所谓“聚合物基”是指聚合物重量除以聚合物和溶剂 (以及反应副产物) 的总溶液重量, 以百分比表示。所谓“单体基”是指各个单体重量之和除以聚合物和溶剂 (以及任何反应副产物) 的总溶液重量, 以百分比表示。在一些方法中, 产物中以单体为基础的固体重量百分比为 14-25%。在一些实施例中, 产物中以单体为基础的固体重量百分比为 14-19%。

[0023] 在一些实施例中, 一个或多个工序可在搅拌下进行。

[0024] 所述聚合物可与所述溶剂分离, 并且在一些实施例中, 本发明涉及包含 2-(4-氨基苯基)-5(6) 氨基苯并咪唑 (DAPBI)、对苯二胺和对苯二甲酰二氯的残基的聚合物粉末。在一些实施例中, 聚合物粉末具有 4dL / g 或更大的特性粘度。在一些优选的实施例中, 聚合物具有 4 至 8dL / g 的特性粘度; 在一些实施例中, 聚合物具有 6dL / g 或更大的特性粘度。

[0025] 可将分离出的聚合物粉碎至所期望的粒度, 以有助于加工和储存。可用一个或多个洗涤步骤、中和步骤或二者来处理所述聚合物。这些洗涤和 / 或中和步骤可在粉碎所述聚合物之前或之后进行。适用于搅拌反应混合物、洗涤和中和步骤、以及粉碎聚合物的设备是本领域技术人员已知的。

[0026] 聚合物的分子量通常根据一种或多种稀释溶液粘度测量而监测或者与其相关联。因此,相对粘度 (“ V_{rel} ”或“ η_{rel} ”或“ n_{rel} ”)和特性粘度 (“ V_{inh} ”或“ η_{inh} ”或“ n_{inh} ”)的稀释溶液测量通常被用于监测聚合物的分子量。根据以下表达式,稀释聚合物溶液的相对粘度和特性粘度是相关联的

$$[0027] \quad V_{inh} = \ln(V_{rel}) / C,$$

[0028] 其中, \ln 是自然对数函数并且 C 是聚合物溶液的浓度。 V_{rel} 是无单位比值,因此 V_{inh} 以浓度倒数单位表达,通常作为分升/克 (“dl / g”)。

[0029] 聚合物的中和可在一个或多个步骤中,通过使所述聚合物与碱接触来进行。适宜的碱包括 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 NH_4OH 、 $Ca(OH)_2$ 、 K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、或三烷基胺(优选三丁胺)、其它胺、或它们的混合物。在一个实施例中,碱是水溶性的。在一些优选的例子中,中和溶液为碱的水溶液。

[0030] 无论在中和步骤之前和/或之后,所述聚合物也可用水洗涤。

[0031] 在一些方面,本发明还涉及将所述聚合物溶解在包含硫酸的溶剂中以形成适于纺丝纤维的溶液(还称为“纺丝纺液”)的步骤。待溶解的聚合物包括可经过洗涤和/或中和的或可未洗涤和/或中和的分离出的聚合物以及可经过粉碎或可未粉碎的聚合物。虽然可使用任何适宜的溶剂来溶解所述聚合物,但是在一些实施例中,所述溶剂包含 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或二甲基乙酰胺(DMAC)以及无机盐,以形成适于纺丝纤维的溶液。溶解的聚合物可经由本领域技术人员已知的常规技术纺成纤维。

[0032] 包含本文所述的共聚物的纺丝纺液可使用任意数目的方法纺成纺液长丝;然而,湿法纺丝和“气隙”纺丝是最有名的。用于这些纺丝方法中的喷丝头和浴的一般构造是本领域熟知的,美国专利 3,227,793、3,414,645、3,767,756 和 5,667,743 中的附图说明了对于高强度聚合物的此类纺丝方法。在“气隙”纺丝中,喷丝头通常先将纤维挤出到气体例如空气中,然后在水浴中凝固。这是形成长丝的优选方法。

[0033] 如本文所用,术语长丝和纤维互换使用。

[0034] 纤维可与一种或多种洗涤浴或洗涤箱接触。洗涤可通过将所述纤维浸入浴中或者通过用水溶液喷雾所述纤维来完成。洗涤箱通常包括含有一个或多个辊的封闭箱,其中纱线在退出所述箱之前多次环绕并穿越所述辊行进。当纱线环绕辊行进时,会对其喷雾洗涤流体。洗涤流体连续收集在箱的底部,并从此处排出。

[0035] 一种或多种洗涤流体的温度优选地大于 30°C 。也可以蒸气形式(蒸汽)来施用洗涤流体,但以液体形式使用更为方便。优选地,使用多个洗涤浴或箱。纱线在任何一个洗涤浴或箱中的停留时间将取决于期望的纱线中的残留的硫浓度。在连续方法中,在优选的多个洗涤浴和/或箱中的整个洗涤方法的持续时间优选地不大于约 10 分钟,更优选地大于约 5 秒钟。在一些实施例中,整个洗涤方法的持续时间为 20 秒或更长;在一些实施例中,整个洗涤在 400 秒或更短时间内完成。在间歇方法中,整个洗涤方法的持续时间可以大约小时计,多达 12 至 24 小时或更长。

[0036] 如果需要的话,可在浴或箱中用碱进行纱线中酸(如硫酸溶剂)的中和。在一些实施例中,中和浴或箱可在一个或多个洗涤浴或箱之后。洗涤可通过将所述纤维浸入浴中或者通过用水溶液喷雾所述纤维来完成。中和可在一个浴或箱或者在多个浴或箱中进行。在一些实施例中,优选用于中和硫酸杂质的碱包括 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 NH_4OH 、 $Ca(OH)_2$ 、

K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、或三烷基胺（优选三丁胺）、其它胺、或它们的混合物。在一个实施例中，碱是水溶性的。在一些优选的例子中，中和溶液是含有每升 0.01 至 1.25 摩尔碱，优选每升 0.01 至 0.5 摩尔碱的含水碱。阳离子的量也取决于暴露于碱的时间和温度以及洗涤方法。在一些优选的实施例中，所述碱是 $NaOH$ 或 $Ca(OH)_2$ 。

[0037] 用碱处理纤维之后，所述方法可任选地包括以下步骤：使纱线与含有水或酸的洗涤溶液接触以去除所有或基本上所有过量的碱。这种洗涤溶液可被施用于一个或多个洗涤浴或箱中。

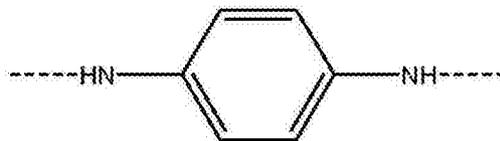
[0038] 洗涤和中和之后，纤维或纱线可在干燥器中干燥以除去水和其它液体。可使用一个或多个干燥器。在某些实施例中，所述干燥器可为烘箱，其使用热空气干燥所述纤维。在其它实施例中，可使用加热辊来加热所述纤维。在干燥器中将所述纤维加热到至少约 $20^\circ C$ 但低于约 $100^\circ C$ 的温度直至纤维的含水量为 20 重量%或更低。在一些实施例中，将所述纤维加热到 $85^\circ C$ 或更低。在一些实施例中，在那些条件下将所述纤维加热直至纤维的含水量为所述纤维的 14 重量%或更低。在一些实施例中，将所述纤维至少加热到约 $30^\circ C$ ；在一些实施例中，将所述纤维至少加热到约 $40^\circ C$ 。

[0039] 烘干机停留时间小于十分钟，并且优选小于 180 秒。烘干机可具有氮气或其他非活性气氛。所述干燥步骤通常在大气压下进行。然而，如果需要，所述步骤可在减压下进行。在一个实施例中，所述长丝在至少 0.1gpd 的张力下，优选在 2gpd 或更大的张力下干燥。

[0040] 定义

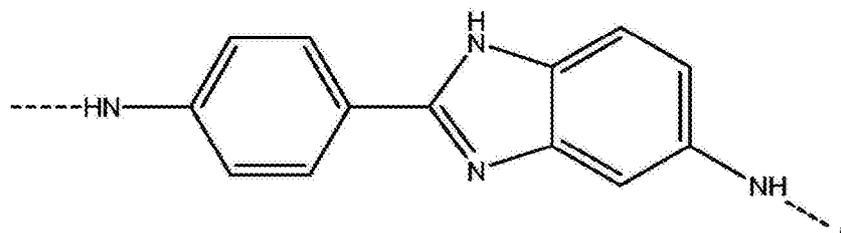
[0041] 如本文所用，术语化学物质的“残基”是指为具体反应方案或后续制剂或化学产品中所述化学物质的所得产物的部分，而与所述部分实际上是否从所述化学物质获得无关。因此，包含对苯二胺残基的共聚物是指具有一个或多个下式的单元的共聚物：

[0042]



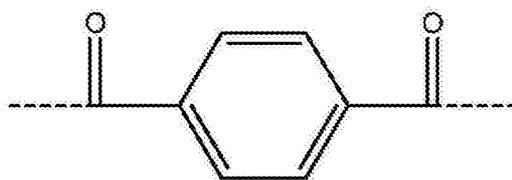
[0043] 类似地，包含 DAPBI 残基的共聚物包含一个或多个下列结构的单元：

[0044]



[0045] 具有对苯二甲酰二氯残基的共聚物包含一个或多个下式的单元：

[0046]



[0047] 如本文所用，术语“聚合物”是指由相同或不同类型的聚合单体制得的聚合化合

物。术语“共聚物”(是指由两种不同单体制得的聚合物)、术语“三元共聚物”(是指由三种不同类型的单体制得的聚合物)和术语“四元共聚物”(是指由四种不同类型的单体制得的聚合物)包括在聚合物的定义中。

[0048] “多分散指数”(PDI) 是给定聚合物样品中分子量分布的量度。计算出的 PDI 是重均分子量除以数均分子量。它示出聚合物批料中各分子量的分布。PDI 具有等于或大于 1 的值,但是随着聚合物链接近均匀的链长,PDI 接近 1。聚合反应的 PDI 通常表示为:

$$[0049] \quad PDI = M_w / M_n$$

[0050] 所谓“低聚物”是指柱洗脱出的 < 3000MW 下的聚合物或物质,所述柱使用聚对苯二胺对苯二甲酰均聚物校正。

[0051] 术语“碎屑”是指聚合物具有可破碎的团块或颗粒,其一般具有大于 100 微米,有时大于 1mm 的有效粒径。在一些实施例中,碎屑还包括具有 1000 微米或更小的有效粒径的粗粉。有效粒径是面积等于颗粒在平面上投影面积的圆的直径。当涉及聚合物时,术语“粉末”是指既不具有纤维品质如纤维或纸浆,也不具有纤维膜类品质如沉析纤维的共聚物的颗粒。各个颗粒趋于不含纤丝,具有无规形状,并且在一些实施例中具有 840 微米或更小的有效粒径。美国专利 5,474,842 和 5,811,042 是示例。

[0052] 如本文所用,“化学计算量”是指理论上与第二组分的所有反应性基团反应所需的组分量。例如,“化学计算量”是指与胺组分(对苯二胺和 DAPBI)的基本上所有胺基反应所需的对苯二甲酰二氯的摩尔数。本领域的技术人员应当理解,术语“化学计算量”是指通常在理论量 10% 范围内的含量范围。例如,用于聚合反应的对苯二甲酰二氯的化学计算量可为理论上与所有对苯二胺和 DAPBI 胺基反应所需的对苯二甲酰二氯量的 90-110%。

[0053] “纤维”是指相对柔韧的、宏观上均匀的主体,所述主体在其垂直于其长度的横截面积上具有高长宽比。

[0054] 术语“有机溶剂”在本文中理解为包括单组分有机溶剂或两种或更多种有机溶剂的混合物。在一些实施例中,有机溶剂为二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、或二甲基亚砷。在一些优选的实施例中,有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮或二甲基乙酰胺。

[0055] 术语“无机盐”是指单一无机盐或两种或更多种无机盐的混合物。在一些实施例中,无机盐充分溶解在溶剂中,并且释放出卤素原子的离子。在一些实施例中,优选的无机盐为 KCl、ZnCl₂、LiCl 或 CaCl₂。在某些优选的实施例中,无机盐为 LiCl 或 CaCl₂。

[0056] 所谓“未干燥的”意思是纤维的含水量为纤维的至少 75 重量%。

[0057] 如包括所附权利要求的说明书中所用,单数形式“一种”、“一个”和“该/所述”包括复数,并且提及的具体数值至少包括该具体值,除非上下文清楚地另外指明。当表述数值的范围时,另一个实施例包括从一个具体值和/或到另一个具体值。类似地,当数值被表示为近似值时,应当理解,通过利用先行词“约”,特定值形成另一个实施例。所有范围均包括或结合端值在内。当任何组分或任何公式中的任何变量不止一次出现时,其每次出现的定义与每次在其它地方出现的定义无关。仅在取代基和/或变量的组合形成稳定化合物时,才允许此类组合。

[0058] 本发明由下列例子示出,所述例子实际上不旨在进行限制。

[0059] 测试方法

[0060] 可使用如下溶液,在 0.5g / dl 的聚合物浓度 (C) 下并且在 25℃ 的温度下确定特性粘度,在所述溶液中聚合物溶解在浓度为 96 重量%的浓硫酸中。然后以 $\ln(t_{\text{poly}}/t_{\text{solv}}) / C$ 计算特性粘度,其中 t_{poly} 是聚合物溶液的滴落时间,并且 t_{solv} 是纯溶剂的滴落时间。

[0061] 用于计算多分散指数 (PDI) 的分子量由尺寸排阻色谱法 (SEC) 确定。还通过与 PPD-T 均聚物产生的校正曲线相比较,查看迹线,来确定共聚物的低聚物含量。SEC 体系是定制以与强酸移动相完全相容的 PL-GPC50TM 色谱体系 (购自 Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)。使用定制以在强酸移动相中应用的可变波长紫外检测器 (190-740nm 波长) (得自 Agilent)。用于数据整理的软件是具有 GPC 选项的 Empower2TM Data Manager (Waters Technologies, Milford, MA, USA)。用于分离的柱是得自 Agilent 的两根基于二氧化硅的 SEC 柱系列: Zorbax PSM bimodal (6.2×250mm, 5 微米粒度) 和 Zorbax PSM60 (6.2×250mm, 5 微米粒度), 二者均具有定制的玻璃料以供酸应用。移动相为具有 1.09g / L 硝酸 (69.0-70.0%, 得自 J. T Baker (NJ, USA)) 的甲磺酸 (MSA, 99% 超纯, 得自 Acros Organics, NJ, USA)。色谱分离条件为 (a) 温度: 环境温度; (b) 流量: 0.08mL / min; (c) 注射体积: 10 微升; (d) 运行时间: 140 分钟; (e) 紫外检测器波长: 320nm; 以及 (f) 样品溶液: 0.2mg / mL, 于 100% MSA 中。通过在环境温度和适度搅拌 (自动样品制备体系 PL260TM, 得自 Agilent) 下过夜溶解在 100% MSA 中, 来制备样品。数据简化方法为从紫外检测器导入数据的单通检测方法。使用先前表征的 PPD-T 均聚物及其低聚物作为宽和窄标准物, 进行柱校正。采用结合于 Empower 软件中的标准单检测器 GPC 方法, 计算低分子量组分的分子量分布、平均分子量和重量百分比。

[0062] 实例

[0063] NMP、CaCl₂、DAPBI、PPD 和 TC1 得自商业来源。

[0064] 比较例 1

[0065] 向 FM130D Littleford 反应器中装入包含 2.94% CaCl₂ (“c”值为 2.94) 的 31.82kg NMP 溶剂。然后装入 456g PPD (“y”值为 30) 和 2200g DAPBI (“b”值为 70)。然后使过程冷却至 7℃。进行三次对苯二甲酰二氯添加: 997g、997g 和 855g。第一次添加之后, 将混合物冷却至 7℃, 并且在第二次后, 将混合物冷却至 11℃。反应结束时, 检查反应器的沉积物, 壁上没有观察到大团块的 DAPBI。 (b×c) 之积等于 206。

[0066] 该反应中以聚合物为基础的固体为 12%, 并且以总单体为基础的固体为 14.7%。最终特性粘度为 3.9。

[0067] 比较例 2

[0068] 向 FM130D Littleford 反应器中装入包含 3.91% CaCl₂ (“c”值为 3.91) 的 31.82kg NMP 溶剂。然后装入 455g PPD (“y”值为 30) 和 2202g DAPBI (“b”值为 70)。然后使过程冷却至 8℃。进行三次对苯二甲酰二氯添加: 997g、997g 和 853g。第一次添加之后, 将混合物冷却至 10℃, 并且在第二次后, 将混合物冷却至 12℃。反应结束时, 检查反应器的沉积物, 壁上没有观察到大团块的 DAPBI。 (b×c) 之积等于 274。

[0069] 该反应中以聚合物为基础的固体为 12%, 并且以总单体为基础的固体为 14.7%。最终特性粘度为 4.6。

[0070] 实例 1

[0071] 向 FM130D Littleford 反应器中装入包含 5.38% CaCl₂ (“c”值为 5.38) 的 31.82kg

NMP 溶剂。然后装入 455g PPD (“y” 值为 30) 和 2180g DAPBI (“b” 值为 70)。然后使过程冷却至 7°C。进行三次对苯二甲酰二氯添加 :998g、997g 和 834g。第一次添加之后,将混合物冷却至 10C,并且在第二次后,将混合物冷却至 10°C。反应结束时,检查反应器的沉积物,壁上没有观察到大团块的 DAPBI。(b×c) 之积等于 377。

[0072] 该反应中以聚合物为基础的固体为 12%,并且以总单体为基础的固体为 14.7%。最终特性粘度为 7.5。最终聚合物具有约 1.5 的多分散度和约 0.45% 的 < 3000MW 低聚物含量。

[0073] 比较例 3

[0074] 向 FM130D Littleford 反应器中装入包含 2.43% CaCl₂ (“c” 值为 2.43) 的 35.21kg NMP 溶剂。然后装入 455g PPD (“y” 值为 30) 和 2199g DAPBI (“b” 值为 70)。然后使过程冷却至 9°C。进行三次对苯二甲酰二氯添加 :996g、995g 和 853g。第一次添加之后,将混合物冷却至 10C,并且在第二次后,将混合物冷却至 11°C。反应结束时,检查反应器的沉积物,壁上没有观察到大团块的 DAPBI。(b×c) 之积等于 170。

[0075] 该反应中以聚合物为基础的固体为 11%,并且以总单体为基础的固体为 13.4%。最终特性粘度为 6.4。

[0076] 实例 2

[0077] 向 FM130D Littleford 反应器中装入包含 5.91% CaCl₂ (“c” 值为 5.91) 的 31.36kg NMP 溶剂。然后装入 493g PPD (“y” 值为 30) 和 2382g DAPBI (“b” 值为 70)。然后使过程冷却至 8°C。进行三次对苯二甲酰二氯添加 :772g、773g 和 1538g。第一次添加之后,将混合物冷却至 10C,并且在第二次后,将混合物冷却至 11°C。反应结束时,检查反应器的沉积物,壁上没有观察到大团块的 DAPBI。(b×c) 之积等于 414。

[0078] 该反应中以聚合物为基础的固体为 13%,并且以总单体以单体为基础的固体为 16.0%。最终特性粘度为 7.1。

[0079] 实例 3

[0080] 采用实例 2 的方法制备聚合物,并且获得重均分子量和数均分子量。该聚合物具有小于 1.5 的 PDI。

[0081] 实例 4

[0082] 向反应器中装入包含 2.4% CaCl₂ (“c” 值为 2.4) 的 34.08kg NMP 溶剂。然后装入 459g PPD (“y” 值为 30) 和 2212g DAPBI (“b” 值为 70)。然后使过程冷却至 20°C。进行两次对苯二甲酰二氯添加 :1003g 和 1862g。第一次添加之后,将所述混合物冷却至 9C。反应结束时,检查反应器的沉积物,壁上没有观察到大团块的 DAPBI。(b×c) 之积等于 168。

[0083] 该反应中以聚合物为基础的固体为 11%,并且以总单体以基础的固体为 14.0%。最终特性粘度为 5.6。最终聚合物具有 1.87 的多分散度和 0.87% 的 < 3000MW 低聚物含量。

[0084] 实例 5

[0085] 向反应器中装入包含 2.0% CaCl₂ (“c” 值为 2.0) 的 1780 份 NMP 溶剂。然后装入 23 份 PPD (“y” 值为 30) 和 111.2 份 DAPBI (“b” 值为 70)。然后使过程冷却至 9°C。进行两次对苯二甲酰二氯添加 :每次 50.4 份。第一次添加之后,将所述混合物再次冷却至 8C。随后最终对苯二甲酰二氯添加由 43.2 份构成。反应结束时,检查反应器的沉积物,壁上没有观察到大团块的 DAPBI。(b×c) 之积等于 140。

[0086] 该反应中以聚合物为基础的固体为 11%，并且以总单体为基础的固体为 14.0%。最终特性粘度为 4.8。最终聚合物具有 1.90 的多分散度和 0.95% 的 < 3000MW 低聚物含量。

[0087] 实例 6

[0088] 使实例 1 和 2 的聚合物各自与 (1) 包含硫酸的溶剂或 (2) 包含 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 或二甲基乙酰胺 (DMAC) 和无机盐的溶剂组合。搅拌所述组合,同时如果需要的话,冷却以控制温度,直至聚合物完全溶解在所述溶剂中,并且形成适于纺丝纤维的溶液。将所述溶液通过喷丝头挤出,并且气隙纺丝,然后凝固成长丝,将所述长丝洗涤、干燥,并且缠绕在线轴上。